

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-315373

(43) 公開日 平成11年(1999)11月16日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | F I | |
|---------------------------|------|---------------|---|
| C 2 3 C 14/34 | | C 2 3 C 14/34 | A |
| B 2 2 D 23/00 | | B 2 2 D 23/00 | E |
| B 2 2 F 3/115 | | C 2 2 C 21/00 | A |
| C 2 2 C 21/00 | | B 2 2 F 3/10 | X |

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-39952

(22) 出願日 平成11年(1999) 2 月18日

(31) 優先権主張番号 特願平10-40520

(32) 優先日 平10(1998) 2 月23日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町 1 丁目 3 番18号

(72) 発明者 西 誠治

兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号

株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 草道 龍彦

兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号

株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 大西 隆

兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号

株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 明田 莞

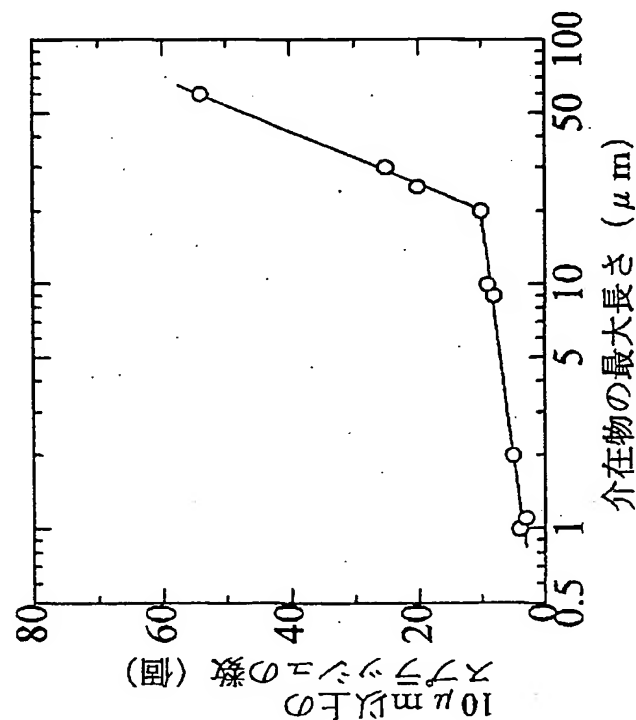
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スパッタリングターゲット材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 スパッタリングに際してスプラッシュの発生が起り難いAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 内在する介在物の最大長さが全て20 μm 以下であるAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料、及び、スプレIFOーミング法によるAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料の製造方法であって、前記スプレIFOーミング法でのガスアトマイズ工程におけるガス流出量 (Nm³) / 溶湯流出量 (kg) の値を5 Nm³ / kg以上とすることを特徴とするもの。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 内在する介在物の最大長さが全て $20\mu\text{m}$ 以下であるアルミニウム又はアルミニウム合金よりなるスパッタリングターゲット材料。

【請求項2】 前記介在物の最大長さが全て $10\mu\text{m}$ 以下である請求項1に記載のスパッタリングターゲット材料。

【請求項3】 スプレIFOーミング法によるアルミニウム又はアルミニウム合金よりなるスパッタリングターゲット材料の製造方法であって、前記スプレIFOーミング法でのガスアトマイズ工程におけるガス流出量 (Nm^3) / 溶湯流出量 (kg) の値を $5\text{Nm}^3/\text{kg}$ 以上とすることを特徴とするスパッタリングターゲット材料の製造方法。

【請求項4】 前記ガス流出量 (Nm^3) / 溶湯流出量 (kg) の値を $10\text{Nm}^3/\text{kg}$ 以上とする請求項3に記載のスパッタリングターゲット材料の製造方法。

【請求項5】 前記ガスアトマイズ工程におけるアトマイズ用ガスとして窒素ガスを用いると共に前記ガス流出量 (Nm^3) / 溶湯流出量 (kg) の値を $10\text{Nm}^3/\text{kg}$ 以上とする請求項3に記載のスパッタリングターゲット材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、スパッタリングターゲット材料及びその製造方法に関する技術分野に属し、詳細には、アルミニウム又はアルミニウム合金よりなるスパッタリングターゲット材料（以下、Al又はAl合金スパッタリングターゲット材料という）及びその製造方法に関する技術分野に属し、特に、半導体用電極膜形成用のAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料及びその製造方法に関し、その中でも、液晶ディスプレイの電極（薄膜状の配線及び電極自体）として好適な半導体用電極膜の形成用のAl又はAl合金スパッタリングターゲット及びその製造方法に関する技術分野に属する。

【0002】

【従来の技術】 液晶ディスプレイ：Liquid Crystal Display（以下、LCD という）は、従来のブラウン管に比べ、薄型化・軽量化・低消費電力化がはかれ、しかも高い解像度の画像が得られるため、近年、その用途が拡大しつつある。かかるLCDとして最近では、更に画像品質を高めるために、LCD内部にスイッチング素子として半導体装置である薄膜トランジスタ：Thin Film Transistor（以下、TFT という）を組み込んだ構造のLCDが提案され、広く用いられてきている。ここで、TFTとは、ガラス等の絶縁基板上に形成された半導体薄膜に、薄膜状金属よりなる半導体用電極を接続してなる能動素子という。半導体用電極とは、TFTの一部として使用される電極であって、薄膜状の配線と電極自体とを含むものと定義する（以降、同様）。尚、TFTとなった状態においては、配線と電極自体とは電氣的に接続されている。

【0003】 上記LCDに使用される半導体用電極に要求される特性は種々あるが、特に近年のLCDの大型化或いは高精細化の動きにより、信号の遅延を防止するために低比抵抗化が最も重要な要求特性になりつつある。

【0004】 上記LCD用の半導体用電極の形成はスパッタリングにより行われ、このスパッタリングに際し、スパッタリングターゲットが用いられる。このスパッタリングターゲットは、スパッタリングにより半導体用電極を基板上に形成するためのスパッタリング源となるものであり、通常は円盤状又は平板状の板材である。スパッタリングの際、加速された粒子がスパッタリングターゲット表面に衝突するとき運動量の交換によりスパッタリングターゲットを構成する原子が空間に放出されて対向する基板上に堆積する。

【0005】 かかるLCD用半導体用電極の形成のためのスパッタリングターゲット材料としては、従来、Ta、Mo、Cr、Ti、W、Zr、Nb等の高融点金属が使用されてきた。しかしながら、昨今のLSI高集積化に伴い、回路の配線幅は $1\mu\text{m}$ 以下と微細化されつつあり、Ta、Mo、Cr、Ti、W、Zr、Nb等の高融点金属は薄膜形状での比抵抗値が大きいため、適用が困難となってきた。即ち、上記の如き高融点金属よりなるスパッタリングターゲット材料を用いて形成される半導体用電極材料は比抵抗値が大きく、そのため上記配線幅の微細化に対応し得なくなってきた。従って、上記高融点金属に代わる低比抵抗の半導体用電極材料の開発が望まれている。

【0006】 かかる低比抵抗の半導体用電極材料としては、Au、Cu及びAlが挙げられる。しかし、Auはシート状電極即ち電極膜（配線膜等）の成膜後に所定パターン形状にするのに必要なエッチングの特性が悪く、しかも高価であり、又、Cuは膜の密着性及び耐食性に問題があり、いずれも実用に適さない。一方、Alは耐熱性が充分でないため、TFT製造プロセス上不可避である電極膜形成後の加熱工程（ $250\sim 400^\circ\text{C}$ 程度）においてヒロックといわれる微小な凸凹が表面に生じるという問題点がある。通常TFT-LCDでは電極膜が最下層となるため、かかるヒロックが発生すると、その上に膜を積層できなくなるので具合が悪いという問題がある。

【0007】 このAl電極膜でのヒロック発生問題の回避策として、例えば特開平7-45555号公報に記載されているような合金成分を含むAl合金よりなる電極膜、及び、かかるAl合金電極膜の形成用のAl合金スパッタリングターゲットが提案されている。

【0008】 しかしながら、上記AlやAl合金よりなるスパッタリングターゲット材料を用いてスパッタリングにより半導体用電極を基板上に形成するに際し、パーティクルが発生し、又、スプラッシュが発生するという問題点がある。即ち、ターゲットから飛散する粒子がクラスター化して基板上の薄膜に直接付着したり、或いは、周囲壁や部品に付着・堆積後に剥離して基板上の薄膜に付

着するということ（即ち、いわゆるパーティクル）が起こり、又、ターゲット材料の液滴が飛散し、基板上の薄膜に付着するということ（即ち、いわゆるスプラッシュ）が起こるという問題点がある。

【0009】このパーティクル及びスプラッシュの発生という問題点に対しては、スパッタリングターゲット材料に内在する介在物の量を極力低減することにより、これまで対応が図られてきた。例えば、特開平9-25564号公報には、パーティクルを減少させるためには、ターゲット中の介在物の数を極力減らす必要があること、具体的には、平均直径 $10\mu\text{m}$ 以上の介在物の存在量を $40\text{個}/\text{cm}^2$ 未満とすることが開示されている。しかし、パーティクル及びスプラッシュの発生の抑制は不十分であるという問題がある。

【0010】上記パーティクル及びスプラッシュの発生という問題点の中、スプラッシュの発生は基板上の薄膜及びその上に形成される半導体用電極の性能に重大な支障をもたらすので、大きな問題点となっている。特に、Al電極膜でのヒロック発生の防止のために、Al合金スパッタリングターゲットを使用した場合に、スプラッシュが生じやすくなる傾向があり、その解消が望まれている。

【0011】かかるスプラッシュの発生は、上記の如きLCD用の半導体用電極の形成の場合だけでなく、半導体の集積回路配線、磁気記録、光磁気記録媒体の反射層等をAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料を用いてスパッタリングにより形成する場合にも同様に起こるという問題点がある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情に着目してなされたものであって、その目的は、スパッタリングに際してスプラッシュの発生が起こり難いAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料及びその製造方法を提供しようとするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明に係るスパッタリングターゲット材料及びその製造方法は、請求項1～2記載のスパッタリングターゲット材料、請求項3～5記載のスパッタリングターゲット材料の製造方法としており、それは次のような構成としたものである。

【0014】即ち、請求項1記載のスパッタリングターゲット材料は、内在する介在物の最大長さが全て $20\mu\text{m}$ 以下であるアルミニウム又はアルミニウム合金よりなるスパッタリングターゲット材料である（第1発明）。これによれば、スパッタリングに際してスプラッシュの発生を抑制することができる。

【0015】請求項2記載のスパッタリングターゲット材料は、前記介在物の最大長さが全て $10\mu\text{m}$ 以下である請求項1に記載のスパッタリングターゲット材料である

（第2発明）。これによれば、スプラッシュの発生が極めて起こり難くなり、より確実にスプラッシュ発生を抑制することができる。

【0016】請求項3記載のスパッタリングターゲット材料の製造方法は、スプレイフォーミング法によるアルミニウム又はアルミニウム合金よりなるスパッタリングターゲット材料の製造方法であって、前記スプレイフォーミング法でのガスアトマイズ工程におけるガス流出量（ Nm^3 ）／溶湯流出量（kg）の値を $5\text{Nm}^3/\text{kg}$ 以上とすることを特徴とするスパッタリングターゲット材料の製造方法である（第3発明）。この製造方法によれば、内在する介在物の最大長さが全て $20\mu\text{m}$ 以下であるAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料を得ることができる。

【0017】請求項4記載のスパッタリングターゲット材料の製造方法は、前記ガス流出量（ Nm^3 ）／溶湯流出量（kg）の値を $10\text{Nm}^3/\text{kg}$ 以上とする請求項3に記載のスパッタリングターゲット材料の製造方法である（第4発明）。この製造方法によれば、内在する介在物の最大長さが全て $10\mu\text{m}$ 以下であるAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料を得ることができる。

【0018】請求項5記載のスパッタリングターゲット材料の製造方法は、前記ガスアトマイズ工程におけるアトマイズ用ガスとして窒素ガスを用いると共に前記ガス流出量（ Nm^3 ）／溶湯流出量（kg）の値を $10\text{Nm}^3/\text{kg}$ 以上とする請求項3に記載のスパッタリングターゲット材料の製造方法である（第5発明）。この製造方法によれば、内在する介在物の最大長さが全て $10\mu\text{m}$ 以下であると共に窒素濃度が0.1質量%以下であるAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料を得ることができ、このターゲット材料によれば、スパッタリングに際してスプラッシュの発生が起こり難く、又、比抵抗値の小さいAl又はAl合金薄膜を形成することができる。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明は例えば次のようにして実施する。Al（アルミニウム）又はAl合金の溶湯を用いてスプレイフォーミング法により鑄塊を製作する。即ち、Al又はAl合金の溶湯をガスアトマイズして堆積させ、鑄塊を得る。このとき、スプレイフォーミング法でのガスアトマイズ工程におけるガス流出量（ Nm^3 ）／溶湯流出量（kg）の値を $5\text{Nm}^3/\text{kg}$ 以上とする。そうすると、本発明に係るAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料、即ち、内在する介在物の最大長さが全て $20\mu\text{m}$ 以下であるAl又はAl合金よりなるスパッタリングターゲット材料を得ることができる。

【0020】本発明は、スプラッシュの発生が起こり難いAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料を開発するために鋭意研究した結果、得られた知見に基づき完成されたものである。この詳細を以下説明する。

【0021】本発明者らは、種々の大きさの介在物を有するAlスパッタリングターゲット材料及びAl合金スパッ

タリングターゲット材料を製作し、これらをスパッタリングターゲットとして用いてスパッタリングを行い、これらのスパッタリングターゲット材料のスパッタリング時の状況を克明に調査した。

【0022】その結果、スプラッシュは、スパッタリングターゲット材料中に内在する介在物の周辺、特に介在物の直上においてターゲット材の冷却が部分的に阻害されることによって生じること、即ち、スパッタリング時に当該箇所はプラズマによる加熱で溶融して溶融層が生じ、この溶融層が電磁気力によって液滴として飛ばされることにより生じること、又、スプラッシュには前記特開9-25564号公報に記載の介在物の量よりも介在物のサイズがより大きな相関関係をもっていること、更に、介在物の大きさ（最大長さ、即ち、最大長さ部の長さ）が $20\mu\text{m}$ 以下である場合にスプラッシュの発生が起り難く、スプラッシュの発生を抑制できること、特に、介在物の大きさが $10\mu\text{m}$ 以下である場合にスプラッシュがほとんど生じないことを知見した。

【0023】即ち、内在する介在物の大きさ（最大長さ）が全て $20\mu\text{m}$ 以下であるAlスパッタリングターゲット材料及びAl合金スパッタリングターゲット材料は、スパッタリングに際して介在物による冷却阻害部分が小さくなり、溶融層が生じ難くなるため、溶融層の液滴としての飛散、即ちスプラッシュの発生が激減し、起り難くなり、スプラッシュ発生の抑制が充分となること、特に上記介在物の大きさが全て $10\mu\text{m}$ 以下である場合にはスプラッシュがほとんど発生しなく、極めて起り難くなることがわかった。

【0024】本発明は以上のような知見に基づき完成されたものであり、本発明に係るスパッタリングターゲット材料は、内在する介在物の最大長さが全て $20\mu\text{m}$ 以下であるAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料（アルミニウム又はアルミニウム合金よりなるスパッタリングターゲット材料）としており、従って、スパッタリングに際してスプラッシュの発生が充分に起り難い（第1発明）。

【0025】ここで、内在する介在物の最大長さが全て $20\mu\text{m}$ 以下であることとしているのは、最大長さ： $20\mu\text{m}$ 超の介在物があると、この介在物に起因してスプラッシュの発生が起り易くなり、スプラッシュ発生の抑制が不充分となるからである。

【0026】前記介在物の最大長さが全て $10\mu\text{m}$ 以下であるようにすることが望ましい。そのようにすると、スプラッシュの発生がほとんどなく、極めて起り難くなり、より確実にスプラッシュ発生が抑制されるようになるからである（第2発明）。

【0027】次に、本発明に係るスパッタリングターゲット材料の製造方法であるが、この製造方法によれば、上記の如く内在する介在物の最大長さが全て $20\mu\text{m}$ 以下であるAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料、即

ち、第1発明に係るAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料を得ることができる（第3発明）。この詳細を以下説明する。

【0028】本発明に係るスパッタリングターゲット材料の製造方法は、前述の如く、スプレーフォーミング法によるAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料（アルミニウム又はアルミニウム合金よりなるスパッタリングターゲット材料）の製造方法であって、前記スプレーフォーミング法でのガスアトマイズ工程におけるガス流出量（ Nm^3 ）／溶湯流出量（kg）の値を $5\text{Nm}^3/\text{kg}$ 以上とすることを特徴とするスパッタリングターゲット材料の製造方法である。

【0029】ここで、スプレーフォーミング法とは、溶融金属からなる溶湯をガスアトマイズし、噴霧小滴のスプレーを形成し、このスプレーを堆積させて鋳塊を得る方法のことである。従って、本発明に係るスパッタリングターゲット材料の製造方法は、より詳細には、Al又はAl合金溶湯をガスアトマイズし、噴霧小滴のスプレーを形成し、このスプレーを堆積させてAl又はAl合金鋳塊を得た後、この鋳塊を鍛造、圧延、機械加工等することでAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料を製造する方法であって、上記溶湯のガスアトマイズをする際のガス流出量（ Nm^3 ）／溶湯流出量（kg）の値を $5\text{Nm}^3/\text{kg}$ 以上とすることを特徴とするAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料の製造方法である。

【0030】このように本発明に係るスパッタリングターゲット材料の製造方法は、スプレーフォーミング法によるAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料の製造方法であるので、スプレーフォーミング法でのガスアトマイズ工程においてAl又はAl合金の溶湯はガスアトマイズされて溶融状又は半溶融状の小さな粒となると共に介在物が碎かれて小さくなり、そして、この小粒状のAl又はAl合金が半溶融状態で底板上や型内等に次々にスプレーされて堆積し、ひいてはAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料が形成される。このとき、スプレーフォーミング法でのガスアトマイズ工程におけるガス流出量（ Nm^3 ）／溶湯流出量（kg）の値を $5\text{Nm}^3/\text{kg}$ 以上とすると、碎かれた後の介在物の大きさ（最大長さ）は全て $20\mu\text{m}$ 以下となり、そのため、内在する介在物の大きさが全て $20\mu\text{m}$ 以下であるAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料が得られる。

【0031】そこで、本発明に係るスパッタリングターゲット材料の製造方法は、前記の如く、スプレーフォーミング法でのガスアトマイズ工程におけるガス流出量（ Nm^3 ）／溶湯流出量（kg）の値を $5\text{Nm}^3/\text{kg}$ 以上としている。

【0032】従って、本発明に係るスパッタリングターゲット材料の製造方法によれば、内在する介在物の大きさ（最大長さ）が全て $20\mu\text{m}$ 以下であるAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料、即ち、第1発明に係るAl

又はAl合金スパッタリングターゲット材料を得ることができる。

【0033】ここで、スプレーフォーミング法でのガスアトマイズ工程におけるガス流出量 (Nm^3) / 溶湯流出量 (kg) の値を $5 \text{ Nm}^3/\text{kg}$ 以上としているのは、 $5 \text{ Nm}^3/\text{kg}$ 未満とすると、得られるAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料は最大長さ: $20 \mu\text{m}$ 超の介在物が相当数存在するようになり、かかるスパッタリングターゲット材料ではスパッタリングに際してスプラッシュの発生が起り易くなり、スプラッシュ発生の抑制が不充分となるからである。

【0034】前記ガス流出量 (Nm^3) / 溶湯流出量 (kg) の値を $10 \text{ Nm}^3/\text{kg}$ 以上とすると、内在する介在物の大きさ (最大長さ) が全て $10 \mu\text{m}$ 以下であるAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料、即ち、第2発明に係るAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料を得ることができる (第4発明)。

【0035】上記の如きスプレーフォーミング法により得られるAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料は、真空溶解法等により得られるAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料に比べ、材料中の酸素濃度が高い。これは、前者は後者に比べて材料中の介在物が多く存在していることを示している。それにもかかわらず、前者は後者に比べてスパッタリングに際してスプラッシュの発生が起り難い。これは、前者は後者に比べて材料中の介在物の大きさが小さいからである。即ち、前者の場合の如く介在物の大きさが小さい場合には、介在物の数が多くてもその影響は小さく、スプラッシュの発生が起り難いためである。後者の真空溶解法や大気溶解法では、大きさ $20 \mu\text{m}$ 超の介在物が多数形成されてしまいスプラッシュ発生の起点となっている。

【0036】ところで、スプレーフォーミング法によってAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料を製造するに際し、スプレーフォーミング法でのガスアトマイズ工程におけるアトマイズ用ガスとして窒素ガスを用いる場合には、得られるAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料は窒素濃度が高くなる。かかる窒素濃度の高いスパッタリングターゲット材料を用いてスパッタリングにより形成されるAl電極膜等のAl又はAl合金薄膜は、窒素濃度が高く、この窒素の影響により比抵抗値が大きくなる。例えば、Al-Ti 合金 (Tiを含有するAl合金) よりなるスパッタリングターゲット材料を用いてAl合金薄膜を形成した場合、図2に示す如く、スパッタリングターゲット材料のN量が高いほど、形成されるAl合金薄膜の電気抵抗率は高くなる。従って、かかるAl又はAl合金薄膜の比抵抗値の点からすると、この薄膜の形成に用いるAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料の窒素濃度は低いほうが好ましく、 $0.1 \text{ mass}(\text{質量})\%$ 以下であることが望まれる。即ち、窒素濃度の増加による電気抵抗率の上昇を抑えるという意味で、窒素濃度 0% のときの電

気抵抗率と同等のものが切望されており、これを満足するために窒素濃度は $0.1 \text{ mass} \%$ 以下とすることが望まれる。

【0037】そこで、スプレーフォーミング法でのガスアトマイズ工程におけるアトマイズ用ガスとして窒素ガスを用いる場合に、得られるAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料の窒素濃度を低減し得る技術、特に $0.1 \text{ mass} \%$ 以下に低減し得る技術を開発すべく、鋭意研究を行った。その結果、スプレーフォーミング法でのガスアトマイズ工程におけるガス流出量 (Nm^3) / 溶湯流出量 (kg) の値、即ち、窒素ガス流出量 (Nm^3) / 溶湯流出量 (kg) の値を $10 \text{ Nm}^3/\text{kg}$ 以上とすると、窒素濃度: $0.1 \text{ mass} \%$ 以下のAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料を得ることができることがわかった。

【0038】このようにして得られるAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料は、前記第4発明に係る製造方法と基本的に同様の構成の製造方法により得られたものであるもので、内在する介在物の大きさ (最大長さ) が全て $10 \mu\text{m}$ 以下であり、そのためスパッタリングに際してスプラッシュの発生が起り難い。

【0039】従って、スプレーフォーミング法によってAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料を製造するに際し、スプレーフォーミング法でのガスアトマイズ工程におけるアトマイズ用ガスとして窒素ガスを用いる場合に、このガスアトマイズ工程におけるガス流出量 (Nm^3) / 溶湯流出量 (kg) の値を $10 \text{ Nm}^3/\text{kg}$ 以上とすると、内在する介在物の大きさ (最大長さ) が全て $10 \mu\text{m}$ 以下であると共に、窒素濃度が $0.1 \text{ mass} \%$ 以下であるAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料を得ることができる (第5発明)。かかるAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料によれば、スパッタリングに際してスプラッシュの発生が起り難く、又、比抵抗値の小さいAl又はAl合金薄膜を形成し得る。

【0040】上記の如くスプレーフォーミング法でのガスアトマイズ工程におけるアトマイズ用ガスとして窒素ガスを用いる場合に、ガスアトマイズ工程におけるガス流出量 (Nm^3) / 溶湯流出量 (kg) の値、即ち、窒素ガス流出量 (Nm^3) / 溶湯流出量 (kg) の値を $10 \text{ Nm}^3/\text{kg}$ 以上とすると、窒素濃度が $0.1 \text{ mass} \%$ 以下であるAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料を得ることができる。これは、ガスアトマイズによりできたAl又はAl合金の液滴 (溶融状又は半溶融状の小粒) が底板上や型内等に堆積した後、この液滴が窒素ガスにより充分に急冷却されて固化し、そのためAlとNとの反応が起り難く、窒化物の生成量が少なくなるからである。

【0041】これに対して、上記窒素ガス流出量 (Nm^3) / 溶湯流出量 (kg) の値を $10 \text{ Nm}^3/\text{kg}$ 未満とすると、底板上や型内等に堆積した液滴の冷却が不充分となり、特に、その堆積物 (液滴の堆積層) の中心部において不充分となり、そのため比較的AlとNとの反応が起り易く、こ

の反応により窒化物が多く生成し、その結果、得られるAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料は窒素濃度が高く、0.1mass %超となる。

【0042】尚、本発明において、介在物の最大長さとは、介在物の最大長さ部の長さのことである。例えば、介在物の形状が球状の場合には直径、略直方体の場合には最大辺の長さのことである。内在する介在物の最大長さが全て $20\mu\text{m}$ 以下であるとは、材料中に内在する介在物のいずれもが最大長さ： $20\mu\text{m}$ 以下であることである。

【0043】スプレイフォーミング法でのガスアトマイズ工程における溶湯流出量とは、溶湯の入った容器の溶湯流出口から流出させる溶湯の単位時間当たりの量のことである。同工程におけるガス流出量とは、上記流出させる溶湯をガスアトマイズするためにアトマイズ用ガス源のガス流出口から流出させるガスの単位時間当たりの量のことである。

【0044】スプレイフォーミング法でのガスアトマイズ工程におけるガス流出量 (Nm^3) / 溶湯流出量 (kg) の値とは、溶湯流出量の単位をkg / 単位時間、ガス流出量の単位を Nm^3 / 単位時間と表示したときのガス流出量と溶湯流出量との比、即ち、ガス流出量 (kg / 単位時間) / 溶湯流出量 (Nm^3 / 単位時間) のことである。但し、このとき単位時間の単位は、溶湯流出量の場合とガス流出量の場合とで同一とする。上記ガス流出量 (Nm^3) / 溶湯流出量 (kg) の値は、ガス / メタル比ともいわれる。

【0045】例えば、ガス流出量を 40 Nm^3 / 分、溶湯流出量を 4 kg / 分とすると、ガス流出量 (Nm^3) / 溶湯流出量 (kg) の値は、 $40(\text{Nm}^3 / \text{分}) / 4(\text{kg} / \text{分})$ であるから、 $40(\text{Nm}^3) / 4(\text{kg})$ となり、従って、 $10\text{Nm}^3 / \text{kg}$ となる。

【0046】

【実施例】(実施例1～3) Al-2at%Nd合金を溶解し、これを用いてスプレイフォーミング法により鋳塊を製作した。即ち、Al-2at%Nd合金の溶湯をガスアトマイズし、鋳型内に堆積させ、Al-2at%Nd合金鋳塊を得た。このとき、スプレイフォーミング法でのガスアトマイズ工程におけるアトマイズ用ガスとして窒素ガスを用いた。又、このスプレイフォーミング法でのガスアトマイズ工程における窒素ガス流出量 (Nm^3) / 溶湯流出量 (kg) の値を、表2に示す如く $6\text{ Nm}^3 / \text{kg}$ 、 $10\text{Nm}^3 / \text{kg}$ 、又、 $15\text{Nm}^3 / \text{kg}$ とした。尚、上記Al-2at%Nd合金鋳塊(スパッタリングターゲット材料)の製造方法は、本発明に係るスパッタリングターゲット材料の製造方法の実施例に相当する。

【0047】上記鋳塊を鍛造し、圧延した後、機械加工してφ4インチ形状のAl-2at%Nd合金スパッタリングターゲット材料を製作した。

【0048】このようにして製作されたAl-2at%Nd合

金スパッタリングターゲット材料について、内在する介在物の大きさ(最大長さ)及び酸素量を調査し、又、スパッタリング時のスプラッシュ発生の程度を調査した。

【0049】このとき、介在物の大きさの調査については、上記スパッタリングターゲット材料から顕微鏡試料を採取し、この試料を研磨した後、光学顕微鏡を用いて観察して介在物の大きさを測定する方法により行った。酸素量の調査は、上記スパッタリングターゲット材料からガス分析用試料を採取し、この試料についてガス分析する方法により行った。

【0050】スプラッシュ発生の程度の調査については、上記スパッタリングターゲット材料を用いて表1に示すスパッタリング条件により1時間のスパッタリングを行い、基板上にAl-2at%Nd合金薄膜を形成した後、この薄膜の表面を光学顕微鏡を用いて観察して大きさ(最大長さ)： $10\mu\text{m}$ 以上のスプラッシュの数を測定する方法により行った。このとき、スプラッシュの中で大きさ： $10\mu\text{m}$ 以上のものを測定するようにしたのは、特に大きさ： $10\mu\text{m}$ 以上のスプラッシュが薄膜の性能に重大な支障をもたらし、問題となるからである。

【0051】上記介在物の大きさ、酸素量、及び、大きさ $10\mu\text{m}$ 以上のスプラッシュの発生数についての調査の結果を表2に示す。

【0052】表2からわかるように、介在物の大きさ(最大長さ)は実施例1～3のいずれの場合も $20\mu\text{m}$ 以下であった。即ち、スプレイフォーミング法でのガスアトマイズ工程における窒素ガス流出量 (Nm^3) / 溶湯流出量 (kg) の値を $6\text{ Nm}^3 / \text{kg}$ として得られたAl-2at%Nd合金スパッタリングターゲット材料の介在物の大きさ(最大長さ)は $16\mu\text{m}$ 、窒素ガス流出量 (Nm^3) / 溶湯流出量 (kg) の値を $10\text{Nm}^3 / \text{kg}$ として得られたAl-2at%Nd合金スパッタリングターゲット材料の介在物の最大長さは $8\mu\text{m}$ 、窒素ガス流出量 (Nm^3) / 溶湯流出量 (kg) の値を $15\text{Nm}^3 / \text{kg}$ として得られたAl-2at%Nd合金スパッタリングターゲット材料の介在物の最大長さは $4\mu\text{m}$ であった。以下、これらのAl-2at%Nd合金スパッタリングターゲット材料を、この順にそれぞれ、実施例1に係るスパッタリングターゲット材料、実施例2に係るスパッタリングターゲット材料、実施例3に係るスパッタリングターゲット材料という。

【0053】大きさ(最大長さ)： $10\mu\text{m}$ 以上のスプラッシュの数は、実施例1に係るスパッタリングターゲット材料の場合で10個、実施例2に係るスパッタリングターゲット材料の場合で5個、実施例3に係るスパッタリングターゲット材料の場合で3個であった。即ち、薄膜の性能に及ぼす $10\mu\text{m}$ 以上のスプラッシュ発生の程度は、表2に示す如く、実施例1～3のいずれの場合も極めて少なかった。 $10\mu\text{m}$ 以上のスプラッシュの数を10個以下にできれば、従来技術では達成できなかった配線幅の大幅な微細化という課題を解決し得た点で技術的意義

は大きい。

【0054】(比較例1) Al-2at%Nd合金を大気溶解し、鋳造し、圧延した後、機械加工してφ4インチ形状のAl-2at%Nd合金スパッタリングターゲット材料(以下、比較例1に係るスパッタリングターゲット材料という)を製作した。

【0055】上記比較例1に係るスパッタリングターゲット材料について、前記実施例1～3の場合と同様の方法により、介在物の最大長さ、スパッタリング時のスプラッシュ発生数等を調査した。これらの調査の結果を表2に示す。表2からわかる如く、比較例1に係るスパッタリングターゲット材料の介在物の最大長さは60μmであり、大きさ:10μm以上のスプラッシュの数は54個と極めて多かった。

【0056】(比較例2) Al-2at%Nd合金を真空溶解し、鋳造し、圧延した後、機械加工してφ4インチ形状のAl-2at%Nd合金スパッタリングターゲット材料(以下、比較例2に係るスパッタリングターゲット材料という)を製作した。

【0057】上記比較例2に係るスパッタリングターゲット材料について、前記実施例1～3の場合と同様の方法により、介在物の最大長さ等を調査した。これらの調査の結果を表2に示す。表2からわかる如く、比較例2に係るスパッタリングターゲット材料の介在物の最大長さは30μmであり、大きさ:10μm以上のスプラッシュの数は25個と多かった。

【0058】(比較例3) スプレイフォーミング法のガスアトマイズ工程での窒素ガス流出量(Nm³)/溶湯流出量(kg)の値を表2に示す如く4Nm³/kgとした。この点を除き、前記実施例1～3の場合と同様の方法により、φ4インチ形状のAl-2at%Nd合金スパッタリングターゲット材料(以下、比較例3に係るスパッタリングターゲット材料という)を製作した。

【0059】上記比較例3に係るスパッタリングターゲット材料について、前記実施例1～3の場合と同様の方法により、介在物の最大長さ等を調査した。これらの調査の結果を表2に示す。表2からわかる如く、比較例3に係るスパッタリングターゲット材料の介在物の最大長さは25μmであり、大きさ:10μm以上のスプラッシュの数は20個と多かった。

【0060】(実施例4) 前記実施例1～3の場合と同様の方法により、Al-2at%Nd合金スパッタリングターゲット材料を製作した。但し、スパッタリングターゲット材料中の介在物の最大長さを変化させるために、スプレイフォーミング法のガスアトマイズ工程での窒素ガス流出量(Nm³)/溶湯流出量(kg)の値をパラメータとして変化させた。

【0061】上記スパッタリングターゲット材料について、前記実施例1～3の場合と同様の方法により、介在物の最大長さ及びスパッタリング時のスプラッシュ発生

の数を調査した。この結果を表5に示す。そして、この結果に基づき、介在物の最大長さと大きさ:10μm以上のスプラッシュの数との関係を求めた。この結果を図1に示す。

【0062】図1から、介在物の最大長さ:20μm超の領域では介在物の最大長さが大きくなるに伴って大きさ:10μm以上のスプラッシュの数が急激に増えるが、介在物の最大長さ:20μm以下の領域では大きさ:10μm以上のスプラッシュの数が極めて少なくなり、スプラッシュの発生が起こり難いことがわかる。

【0063】尚、以上の実施例1～4、比較例3ではスプレイフォーミング法でのガスアトマイズ工程におけるアトマイズ用ガスとしては窒素ガスを用い、前記の如き結果が得られているが、この窒素ガスに代えてアルゴンガス等の如き他のアトマイズ用ガスを用いた場合にも、同様の結果が得られる。

【0064】(実施例5～7) Al-Ti合金(Tiを含有するAl合金)を溶解し、これを用いてスプレイフォーミング法により鋳塊を製作した。このとき、スプレイフォーミング法でのガスアトマイズ工程におけるアトマイズ用ガスとして窒素ガスを用いた。又、このガスアトマイズ工程における窒素ガス流出量(Nm³)/溶湯流出量(kg)の値を、表3に示す如く14.3Nm³/kg、12.9Nm³/kg、10.0Nm³/kgと変化させた。

【0065】上記鋳塊からガス分析用試料を採取し、この試料について窒素ガス分析する方法により、鋳塊の窒素含有量(窒素濃度)を調査した。その後、上記鋳塊を鍛造し、圧延した後、機械加工して直径4インチ形状のAl-Ti合金スパッタリングターゲット材を製作した。更に、このスパッタリングターゲット材を用いて表4に示すスパッタリング条件により1時間のスパッタリングを行い、基板上にAl-Ti合金薄膜を形成した。そして、通常の熱処理の後、この薄膜の電気抵抗率を測定した。この測定は、薄膜をフォトリソグラフィにより幅100μm、長さ10μmの比抵抗測定用パターンに加工し、四探針法により比抵抗を測定する方法により行った。この調査の結果を表3に示す。窒素含有量は、それぞれ0.015、0.018、0.027mass%と極めて低く、いずれも0.1mass%以下である。その結果、それぞれの窒素含有量に起因する電気抵抗率の増加も0.11、0.13、0.20μΩcmと、0.75μΩcm以下(窒素含有量:0.1mass%以下)に抑えることができた。

【0066】(実施例8～9) Al-Nd合金を溶解し、これを用いてスプレイフォーミング法により鋳塊を製作した。このとき、スプレイフォーミング法でのガスアトマイズ工程におけるアトマイズ用ガスとして窒素ガスを用いた。又、このガスアトマイズ工程における窒素ガス流出量(Nm³)/溶湯流出量(kg)の値を、表3に示す如く14.3、10.0Nm³/kgと変化させた。

【0067】上記鋳塊の窒素含有量を実施例5～7の場

合と同様の方法により調査した。この調査の結果を表3に示す。窒素含有量は、それぞれ0.012、0.020 mass%と極めて低い。

【0068】窒素含有量が少ない方が電気抵抗率が下がるので好ましいが、窒素含有量について参考例1～4を基に以下説明を加える。

【0069】(参考例1、2) スプレーフォーミング法のカスアトマイズ工程での窒素ガス流出量 (Nm³) / 溶湯流出量 (kg) の値を表3に示す如く8.88、8.93Nm³/kgとした。かかる点を除き実施例5～7の場合と同様の方法によりAl-Ti合金鑄塊を製作した。

【0070】上記鑄塊の窒素含有量を実施例5～7の場合と同様の方法により調査した。この調査の結果を表3に示す。窒素含有量は、それぞれ0.13、0.41mass%であり、いずれも0.1mass%を超えている。

【0071】(参考例3、4) スプレーフォーミング法のカスアトマイズ工程での窒素ガス流出量 (Nm³) / 溶湯流出量 (kg) の値を表3に示す如く9.0、8.9Nm³/kgとした。かかる点を除き実施例8～9の場合と同様の方法によりAl-Nd合金鑄塊を製作した。

【0072】上記鑄塊の窒素含有量を実施例5～7の場合と同様の方法により調査した。この調査の結果を表3に示す。窒素含有量は、それぞれ0.11、0.33mass%と高く、いずれも0.1mass%を超えている。

【0073】(実施例10) 前記実施例1～3の場合と同様の方法により、Al合金スパッタリングターゲット材料を製作した。但し、Al合金としてはAl-Nd合金に代えてAl-Ti合金を用いた。又、スパッタリングターゲット材料中の窒素含有量を変化させるために、スプレーフォー

ミング法のカスアトマイズ工程での窒素ガス流出量 (Nm³) / 溶湯流出量 (kg) の値をパラメータとして変化させた。

【0074】上記スパッタリングターゲット材を用いて表4に示すスパッタリング条件により1時間のスパッタリングを行い、基板上にAl-Ti合金薄膜を形成した。そして、通常の熱処理の後、この薄膜の電気抵抗率を測定した。この測定は、薄膜をフォトリソグラフィにより幅100 μm、長さ10 μmの比抵抗測定用パターンに加工し、四探針法により比抵抗を測定する方法により行った。

【0075】一方、上記スパッタリングターゲット材についての窒素含有量を実施例5～7の場合と同様の方法により測定した。

【0076】そして、上記測定の結果に基づき、スパッタリングターゲット材中の窒素含有量と得られる薄膜の電気抵抗率との関係を求めた。この結果を図2に示す。図2からスパッタリングターゲット材料のN量が低いほど、形成されるAl合金薄膜の電気抵抗率が小さくなることがわかる。

【0077】尚、以上の実施例1～10、比較例1～3及び参考例1～4ではAl合金としてはAl-Nd合金、Al-Ti合金を用い、前記の如き結果が得られているが、これらのAl合金に代えてAl-Ta、Al-Fe、Al-Co、Al-Ni、Al-REM(希土類元素)等の如き他のAl合金を用いた場合にも、同様の傾向の結果が得られる。

【0078】

【表1】

| | |
|---------|---------------------------|
| Ar圧 | 2 × 10 ⁻³ Torr |
| 放電パワー密度 | 10W/cm ² (DC) |
| 基板 | φ4インチ ガラス基板 |
| 極間距離 | 40mm |

【表2】

【0079】

| 区分 | 製造方法 | 介在物の 最大長さ (μm) | 10 μm 以上 のスラッシュ数 (個) | 酸素量 (mass%) |
|---------------|--|-----------------------------------|---------------------------------------|----------------|
| 本発明の 実施例 1 | スプレイ・ミング法 (G/M [*] : 6 Nm ³ /kg) | 16 | 10 | 0.03 |
| 本発明の 実施例 2 | スプレイ・ミング法 (G/M [*] : 10 Nm ³ /kg) | 8 | 5 | 0.025 |
| 本発明の 実施例 3 | スプレイ・ミング法 (G/M [*] : 15 Nm ³ /kg) | 4 | 3 | 0.02 |
| 比較例 1 | 大気溶解 | 60 | 54 | 0.01 |
| 比較例 2 | 真空溶解 | 30 | 25 | 0.007 |
| 比較例 3 | スプレイ・ミング法 (G/M [*] : 4 Nm ³ /kg) | 25 | 20 | 0.03 |

注) * --- G/M : ガス流出量 (Nm³) / 溶湯流出量 (kg) の値

【0080】

【表3】

| 区分 | ガス流出 量 : G (Nm ³ /min) | 溶湯流出 量 : M (kg/min) | G/M (Nm ³ /kg) | 鋳塊の 組成 (at%) | 鋳塊中の 窒素量 (mass%) | 介在物 の最大 長さ (μm) | 10 μm 以上の スラッシュ数 (個) | 電気 抵抗率 ($\mu\Omega\text{cm}$) |
|-------|---|---------------------------|------------------------------|--------------------|------------------------|---------------------------------------|--|---------------------------------------|
| 実施例 5 | 40 | 2.8 | 14.3 | Al-0.3Ti | 0.015 | 3 | 4 | 6.1 |
| 実施例 6 | 36 | 2.8 | 12.9 | Al-0.3Ti | 0.018 | 4 | 3 | 6.1 |
| 実施例 7 | 36 | 3.6 | 10.0 | Al-0.3Ti | 0.027 | 5 | 6 | 6.2 |
| 実施例 8 | 40 | 2.8 | 14.3 | Al-2Nd | 0.012 | 2 | 3 | 4.1 |
| 実施例 9 | 36 | 3.6 | 10.0 | Al-2Nd | 0.020 | 4 | 5 | 4.2 |
| 参考例 1 | 32 | 3.6 | 8.88 | Al-0.3Ti | 0.13 | 15 | 8 | 7.1 |
| 参考例 2 | 25 | 2.8 | 8.93 | Al-0.3Ti | 0.41 | 12 | 8 | 8.4 |
| 参考例 3 | 36 | 4.0 | 9.0 | Al-2Nd | 0.11 | 10 | 7 | 5.0 |
| 参考例 4 | 25 | 2.8 | 8.9 | Al-2Nd | 0.33 | 16 | 9 | 6.1 |

【0081】

【表4】

| | |
|---------|---|
| 方式 | DCマグネトロンスパッタリング |
| 到達真空度 | 1×10^{-8} Torr 以下 |
| Arガス圧 | 2 mTorr |
| Ar流量 | 30 sccm |
| 極間距離 | 50 mm |
| 放電パワー密度 | 3.2 W/cm^2 ($260 \text{ W} / \phi 4 \text{ inch}$) |
| 膜厚 | 3000 Å |
| ターゲット | Al-0.3 Ti合金 (at%) |
| 基板 | ガラス (コーニング #7059、 サイズ $\phi 2 \text{ inch} \times 0.5 \text{ t}$) |

【0082】

【表5】

| 介在物の 最大長さ (μm) | 10 μm 以上の スプラッシュ数 (個) |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | 4 |
| 1.1 | 3 |
| 2 | 5 |
| 9 | 8 |
| 10 | 9 |
| 20 | 10 |
| 25 | 20 |
| 30 | 25 |
| 60 | 54 |

【発明の効果】本発明に係るスパッタリングターゲット材料 (Al又はAl合金スパッタリングターゲット材料) によれば、スパッタリングに際してスプラッシュの発生が起り難い。そのため、スプラッシュによる性能低下をきたすことなく、スパッタリングによりAl電極膜等のAl薄膜又はAl合金薄膜を形成することができ、Al薄膜及びAl合金薄膜の性能の向上がはかれるようになる。

【0084】本発明に係るスパッタリングターゲット材料の製造方法によれば、スパッタリングに際してスプラッシュの発生が起り難いAl又はAl合金スパッタリングターゲット材料を得ることができる。

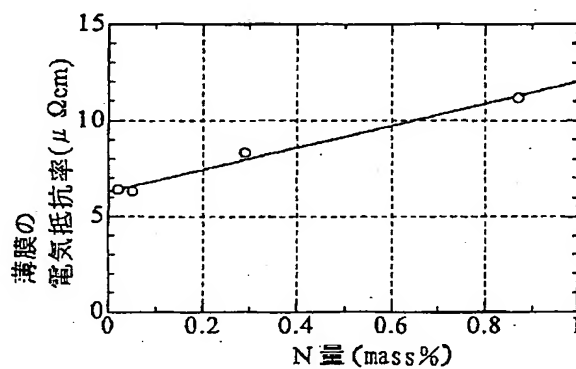
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例4に係るスパッタリングターゲット材についての介在物の最大長さと10 μm 以上のスプラッシュの数との関係を示す図である。

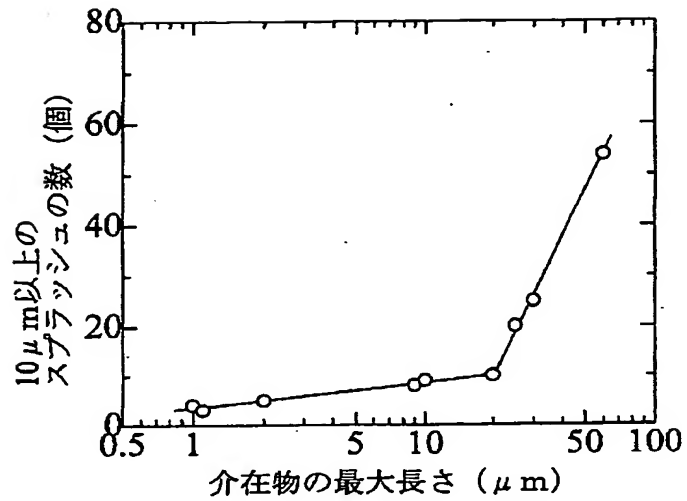
【図2】 実施例10に係るスパッタリングターゲット材についてのN量と得られる薄膜の電気抵抗率との関係を示す図である。

【0083】

【図2】



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 水野 雅夫
 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号
 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
 (72)発明者 高原 輝行
 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号
 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 末光 利久
 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号
 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
 (72)発明者 吉川 一男
 兵庫県神戸市東灘区深江南町1丁目1-58
 -219